

4)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-203840

(43)Date of publication of application : 22.07.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 05-001674

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.01.1993

(72)Inventor : OKUYAMA KAZUO
SUZUKI YOSHIO

(54) SOLID POLYELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the possibility of voltage outputs being abruptly decreased so as to enhance the output performance of a fuel cell when the fuel cell is formed by junction of an ion exchange film serving as electrolyte and gas diffusion electrodes each having at least a catalyst layer by impregnating the catalyst layer with a proton conductive material, and specifying the percentage of voids in the catalytic layer after the junction.

CONSTITUTION: An ion exchange film for use as electrolyte contains a fluorine- containing polymer that serves as its skeleton, containing at least one kind of group selected from a sulfonate group, a carboxyl group, a phosphate group and a phosphite group. Gas diffusion electrodes are each provided with a porous catalyst layer having a conductive material as an essential constituent with at least catalytic metal particles supported thereto, and a water repelling agent and a binding agent are contained therein when necessary. Any catalytic metal that works in hydrogen oxidation and oxygen reduction, such as lead, iron and manganese is usable and a proton conductive material is contained in the metal and the percentage of voids formed in the catalyst layer after junction is 65 to 90. Thus a sufficient amount of reaction gas is supplied to reaction interfaces.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号、

特開平6-203840

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	B		
	8/02	E	8821-4K	
	8/10		8821-4K	

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-1674

(22)出願日 平成5年(1993)1月8日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 奥山 和雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 鈴木 良雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

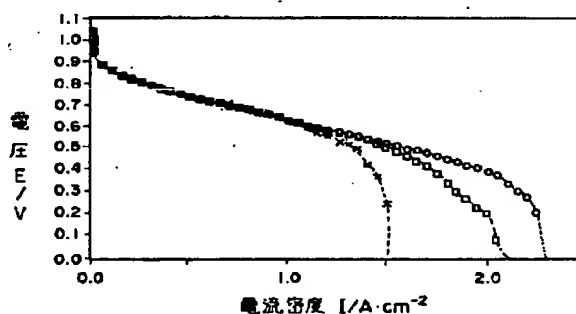
旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【構成】 触媒層がプロトン導伝材を含みかつ、イオン交換膜とガス拡散電極とを接合した後の触媒層内の空孔率が65から90容量%であるガス拡散電極を用いる固体高分子電解質型燃料電池。

【効果】 本発明により出力性能が大きく向上する。



○: 実施例 1, □: 実施例 2, ×: 比較例 1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質であるイオン交換膜と、少なくとも触媒層を有するガス拡散電極とを接合した燃料電池において、上記触媒層がプロトン導伝材を含有し、かつ、接合後の上記触媒層内の空孔率が65から90容量%であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

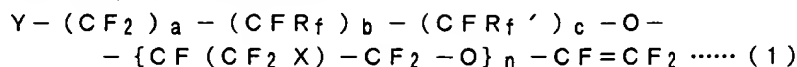
【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池（PEFC）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】低公害性と高効率という特徴により、燃料電池が注目されている。燃料電池は水素やメタノール等の燃料を酸素や空気を用いて電気化学的に酸化し、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すものである。用いる電解質の種類によりリン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型等に分類される。この中で、低温作動性と高出力密度という特徴から、近年特にPEFCが注目されてきた。

【0003】図2にてPEFCの基本構造について説明する。同図に示すように電池本体は固体高分子電解質膜の両側にガス拡散電極が接合されることにより構成されている。ガス拡散電極は少なくとも触媒が担持されている層（触媒層）を有しており、従って電池反応は膜と触媒層の接合界面にて生じる。例えば電極2に水素ガスを流すと膜の接合界面で $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ の反応が生じる。 H^+ は固体高分子電解質膜3を通して対極1に、また e^- は電極と電極をむすんだ回路を通じて対極1に移動する。この電極1に酸素ガスを流すと $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の反応が膜と電極内触媒の界面で生じ、水が生成すると同時に電気エネルギーが得られる。

【0004】界面で電極反応が生じることから、プロトン導伝材を溶媒に溶かして電極表面に塗布してからイオン交換膜と接合したり、電極構成カーボンにあらかじめ混合した後に電極作成（特開昭61-67787号公報、同61-67788号公報）したりの工夫がされて



（式中、Yは $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-PO_3H_2$ または $-PO_3H$ である。aは0～6の整数であり、bは0～6の整数であり、cは0または1である。但し $a+b+c$ は0に等しくはならない。Xは $n \geq 1$ のときC1, Br, Fまたはそれらの混合物である。nは0～6の整数であり、 R_f および $R_{f'}$ は独立にF, C1, 1～10個の炭素原子を有するフルフルオロアルキル基および1～10個の炭素原子を有するフルオロクロロアルキル基からなる群から選択されるものである。）プロトン導伝材はプロトンを導伝する材料であれば良く、好ましくはスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、およ

いる。これらの電極と電解質膜の接合は加熱しながら圧をかけるホットプレス法が用いられている。しかし、接合のためのホットプレス操作により、ガス拡散電極内の触媒担持部分（触媒層）の細孔がつぶされ、結果として十分な反応ガスの供給ができなくなり出力の低下を生じるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応ガスを反応点に充分供給せしめ、出力性能を大きく向上させることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、イオン交換膜と触媒層を含むガス拡散電極との接合及び接合体の物性と出力特性の関係を鋭意検討した結果、接合後の触媒層内の細孔の大きさが出力に関係することを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は電解質であるイオン交換膜と、少なくとも触媒層を有するガス拡散電極とを接合した燃料電池において、上記触媒層がプロトン導伝材を含有し、かつ、接合後の上記触媒層内の空孔率が65から90容量%であることを特徴とするものである。

【0007】本発明において電解質として用いるイオン交換膜は含フッ素高分子を骨格とし、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基から選ばれる少なくとも1種を有するものである。例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロモノクロロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、1,1-ジフルオロ-2,2-ジクロロエチレン、1,1-ジフルオロ-2-クロロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロピレン、オクタフルオロイソブチレン、エチレン、塩化ビニルおよびアルキルビニルエステルの第1群のモノマー、並びに、下記一般式（1）で表される第2群のモノマーで表されるものから、第1群モノマーの1種以上を必須として選ばれた2種以上、通常は2ないし3種類の共重合体である。

びホスホン酸基から選ばれた少なくとも1種を含有する含フッ素炭化水素である。

【0008】例えば、前記第1群のモノマーと前記第2群のモノマーから選ばれた、第2群モノマーを必須モノマーとする2種類あるいは3種類以上のモノマーの共重合体；前記第2群のモノマーの1種類以上の重合体；前記第2群のモノマーである、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロエタン、スルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、テトラフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロアルキル（ $C_4 \sim C_{12}$ ）スルホン酸、3-〔フルオロアルキル（ $C_6 \sim C_{11}$ ）オキシ〕-1-ア

ルキル ($C_3 \sim C_4$) スルホン酸, 3- $[\omega$ -フルオロアルカノイル ($C_6 \sim C_8$) -N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸などの一官能性含フッ素ハイドロカーボンスルホン酸類; ジフルオロメタンジスルホン酸, テトラフルオロエタンジスルホン酸などの二官能性含フッ素ハイドロカーボンスルホン酸類; トリフルオロメタンベンゼンスルホン酸などの含フッ素芳香族スルホン酸誘導体; トリフルオロ酸類, フルオロアルキル ($C_2 \sim C_{20}$) カルボン酸, パーフルオロアルキル ($C_7 \sim C_{13}$) カルボン酸などの一官能性含フッ素ハイドロカーボンカルボン酸類; テトラフルオロエタンジカルボン酸などの二官能性含フッ素ハイドロカーボンカルボン酸類; ジフルオロメタンジカルボン酸などの含フッ素ハイドロカーボンホスホン酸類; チオスルホン酸類; トリフルオロメタンスルホンイミドなどのフルオロスルホンイミド類; モノパーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{16}$) リン酸などであり、これらは単独、あるいは2種類以上の混合で用いられる。

【0009】重合体はモノマー2分子以上結合しておればよく、好ましくはその分子量が5000以上である。分子量が大きい方が触媒層の導電材への絡まりが良好となり耐久性の点でより好ましい。これらは、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の極性溶媒、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、および上記溶媒群から選ばれた2種類以上の混合物、さらには、上記溶媒群と水との混合物等の水溶性媒体に溶解して用いることができる。

【0010】本発明のガス拡散電極は、少なくとも触媒金属の微粒子を担持した導電材を必須構成物とする多孔性触媒層を有しており、必要に応じて撥水剤と結着剤を含んでもよい。触媒金属としては、水素の酸化反応あるいは酸素の還元反応に触媒作用を有するものであればよく、例えば、鉛、鉄、マンガ、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、ロジウム、又はそれらの合金から選択することができる。触媒粒径は、10Åから300Åが良く、好ましくは15Åから100Åである。触媒粒径10Å未満のものは現実的に作成が困難であり、一方300Åより大きいと触媒性能が低下する。

【0011】導電材への触媒の担持は、粉末状カーボンに担持しても良いし、触媒層成形後に担持しても良い。触媒担持量は電極成形後において0.01~10mg/cm²であり、好ましくは0.1~0.5mg/cm²である。触媒が0.01mg/cm²未満では性能が低下し、一方、10mg/cm²より大では触媒によるコストが大きい。触媒層を構成する導電材は電子導伝性物質であればよく、例えば各種金属やカーボン材料などがある。カーボン材料としては、例えばファーンズブラック、チャンネルブラック、

アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等があり、単独あるいは混合して使用できる。必要に応じて用いる撥水剤は撥水性を有していれば良く、例えば、フッ素化カーボン等が好ましい。必要に応じて用いる結着剤は結着性を有していれば良く、例えば、各種樹脂などが用いられる。これらの中で一般に用いられるのが撥水剤と結着剤を兼ねるテフロン系化合物であり、好ましくは融点が400℃以下の物が適しており、より好ましくはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などがある。

【0012】プロトン導伝材を電極原料粉末に溶液あるいは粉末で混合した後触媒層として成形してもよいし、電極成形後に電極の触媒を担持している側からプロトン導伝材溶液を含浸してもよい。また、電極は触媒を担持した導電材を含有する触媒層だけから成っていても良いし、該触媒層と触媒を担持しない導電材層との積層でもよい。さらに、この電極と導電材を用いたクロスとの複合物として使用してもよい。

【0013】膜とガス拡散電極の接合は加温、加圧できる装置を用いて実施される。特定の装置はなく、一般的には例えばホットプレス機、ロールプレス機等が用いられる。プレス温度は使用した電解質膜のガラス転移温度以上であれば良く、好ましくは120℃から250℃である。プレス圧力は使用するガス拡散電極(触媒層)の固さに依存し、約5kg/cm²から200kg/cm²であり、好ましくは20kg/cm²から100kg/cm²である。5kg/cm²より小さい圧力では膜と電極の接合が不十分になり、一方、200kg/cm²以上では触媒層内空孔の減少が大きい。ホットプレス時に電極の厚さより薄いスペーサーを入れると効果が大い。また、水の共存下で電解質膜を湿潤させた状態でホットプレスするのもよい。接合された触媒層の空孔率は65から90容量%であり、より好ましくは70から80容量%のものである。空孔率65容量%より小さいと原料ガスの供給が不十分となり、一方90容量%より大では触媒を担持した反応点の絶対量が少なくなって性能の低下の原因となる。

【0014】前述のように電気化学反応が生じるのは、液体(水)、固体(電子、及びプロトン)、気体(水素ガスあるいは酸素ガス)の三相界面であり、この中で気体及び液体は、電極内の孔を通して反応点に移動あるいは反応点から排出される。従って電極内の孔の量及び形状が重要であり、特に、触媒が存在する層(触媒層)の孔量が最も性能に影響を与える。ガス拡散電極の構成物により、固さ(孔の保持力)が各々異なってくる。従ってその接合条件が同一であっても、得られる触媒層内孔量は電極によって全く違う。燃料電池として使用する状態での触媒層内孔量を制御したガス拡散電極を用いるこ

とは燃料電池の発電メカニズムに直結した発想であり、性能向上に大きく寄与するものである。

【0015】

【実施例】

【0016】

【実施例1】本実施例で使用したガス拡散電極（米国E-TEK Inc. 社製）は、触媒層とカーボンファイバー織布部から成っており、触媒層が52重量%を占めること、及び触媒層は、直径10 μ m以下の孔のみ有し、カーボンファイバー層はそれより大きな孔のみ有していることを水銀圧入法ポロシメーターポアサイザー9320（（株）島津製作所製）による測定で確認した。

【0017】面積が10cm²のガス拡散電極（米国E-TEK Inc. 社製）、白金担持量の0.38mg/cm²を6枚用意し、5重量%濃度のナフィオン溶液（米国Aldrich社製）を電極表面に0.162ml塗布後70℃にて2時間減圧乾燥した。乾燥後重量測定したところ、ナフィオン塗布量は0.6mg/cm²であった。得られた電極の2枚で厚み120 μ mのアシプレックス膜（商標 旭化成工業（株）製）をはさみ、加えて電極の大きさに穴をあけた厚み270 μ mのガラス繊維を含むテフロンシートを膜の両側にスペーサーとして用いて、30kg/cm²の圧力で140℃、90秒間プレスした。同様な方法で合計2枚の接合体を作成した。接合しない電極及び接合後の電極を水銀圧入法ポロシメーターポアサイザー9320（（株）島津製作所製）にて測定したところ、接合前の触媒層空孔率77

%、接合後の触媒層空孔率74%であった。この接合体を用いて、図3に示す評価装置にて出力評価を行った。セル温度90℃圧力3atmである。限界電流密度が2.3A/cm²であった。

【0018】

【実施例2】実施例1と同じ濃度のナフィオン溶液を塗布したガス拡散電極を4枚用意した。2枚の電極でアシプレックス膜をはさみ、そのまま、20kg/cm²の圧力にて140℃、90秒間ホットプレスした。同様に合計2枚の接合体を作成した。1枚の接合体の触媒層内空孔率を測定したところ73%であった。他の1枚を用いて、図3の評価装置にて出力評価を行なった。限界電流密度は2.1A/cm²であった。

【0019】

【比較例1】実施例1、2と同じナフィオン溶液を塗布した電極を4枚用意した。2枚の電極でアシプレックス膜をはさみ、そのまま80kg/cm²の圧力にて140℃、90秒間ホットプレスした。同様に合計2枚の接合体を作成した。1枚の接合体の触媒層内空孔率を測定したところ60%であった。他の1枚を用いて、図3の評価装置にて出力評価を行なったところ限界電流密度は1.5A/cm²であった。

【0020】実施例1、2と比較例1における接合体の触媒層内空孔率及び評価結果の限界電流密度を表1、また出力特性を図1にまとめて示した。

【0021】

【表1】

例	電極触媒層内空孔率			限界電流密度 (A/cm ²)
	接合前(%)	接合後(%)	減少率(%)	
実施例1	77	74	3.9	2.3
実施例2	77	73	5.2	2.1
比較例	77	60	16.9	1.5

【0022】

【発明の効果】以上説明したように本発明の燃料電池では反応界面への反応ガスの供給が充分行なわれ、その結果として出力電圧の急激な減少がなく、性能が大幅に向上する効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～2及び比較例1における出力電圧と電流密度の関係を示すグラフ図である。

【図2】固体高分子電解質型燃料電池の接合体の説明図

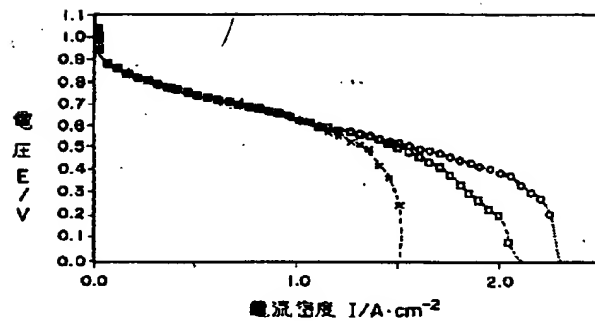
である。

【図3】接合体の評価装置図の説明図である。

【符号の説明】

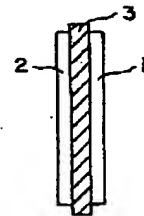
- 1：酸素極のガス拡散電極
- 2：水素極ガス拡散電極
- 3：固体高分子電解質膜
- 4：燃料電池セル
- 5：加湿器
- 6：純水

【図1】



○: 実施例1, □: 実施例2, ×: 比較例1

【図2】



【図3】

